結晶周期性の欠落した金属・合金における電子構造

藤 原 毅 夫*

1. はじめに

物質の電子状態に対するバンド理論からの理解は、最近10年程の間に、著しく広まりかつ深まった。その理由の1つは、新しいタイプの物質が我々の興味の対象となり、あるいは人工的に作り出されるようになったからである。もちろん、バンド理論にも新しい展開があり、またそれらの計算を実行可能にした電子計算機の大規模化と演算の高速化も大きな理由の1つである。たとえば、多電子系の相互作用から局所的な1電子ポテンシャルを作る局所スピン密度汎関数法⁽¹⁾は遷移金属の磁性を含む基底状態の性質を良く説明する。線型化法⁽²⁾⁽³⁾は物理的な描像を明確にしかつ計算の手順を簡単にしたため、大変複雑な化合物の電子状態を取り扱うことができるようになった。さらには、コヒーレント・ポテンシャル近似をバンド計算に用いるKKR-CPA法⁽⁴⁾や、液体金属における有効媒質近似⁽⁵⁾などがある。電子状態を理解する上でのもう1つの流れとして、Heineを中心とするケンブリッジ大学グループによる回帰連分法⁽⁶⁾がある。これは、多くの物性が各原子の局所環境によって支配されているという認識から出発し、ブロッホの定理を用いての k -空間での議論をやめ、実空間で考えようというものである。したがって結晶周期性に対する“欠陥”が無限の領域に広がっている表面や非晶質系の問題に適しているといえよう。

本解説では、非周期系における電子状態の計算の原理と実際について、遷移金属の非晶質合金と結晶粒界に関する著者らの仕事を例にとって述べたいと思う。遷移金属中の非遷移元素不純物の電子状態については、寺倉に

よる解説⁽⁷⁾があり、現象としては共通するところも多いので参照していただきたい。

バンド計算では、1電子近似のもとでのシュレディンガー方程式

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{r}) - E\right)\phi(E, \mathbf{r}) = 0 \quad (1)$$

を解き、エネルギー E の低い順に各単位に電子を割りあてていく。1電子ポテンシャル $V(\mathbf{r})$ は原子核および他の電子との静電的相互作用、交換相互作用および相関エネルギーからの寄与を含み、自己無撞着に決めることができる。電子の電荷を $-e$ 、座標 $\mathbf{R}_Q$ にある原子核の電荷を $Z_Q e$ 、電子密度を $n(\mathbf{r})$ と書くと、

$$V(\mathbf{r}) = -\sum_Q \frac{Z_Q e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_Q|} + \int \frac{e^2 n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{\text{exc}}(\mathbf{r}, n(\mathbf{r})) \quad (2)$$

であり、交換相互作用と相関エネルギーの寄与は、

$$v_{\text{exc}}(\mathbf{r}, n) = (3/2)\alpha(n) \cdot \{-e^2(3n/\pi)^{1/3}\} \quad (3)$$

と書ける。電子密度の関数である係数 $\alpha(n)$ は多電子系の考察から決められ、いろいろにパラメタ化されている⁽¹⁾。高電子濃度の極限では相関エネルギーの寄与は無視でき $\alpha(n) \rightarrow 2/3$ となり、一般の金属では $\alpha(n)$ はほぼ0.85程度の値となる。強磁性金属のように、電子のエネルギーがスピンに依存している場合には、係数 α は局所電子密度の関数であるのみでなく、ほかにスピン密度の関数となる。

2. 局所的原子配置から電子状態を眺める方法

非周期系では結晶と異なり、運動量が電子状態を指定する量子数となっていないので、 k -空間における取り扱いに大きな意味はない。むしろ多くの物性は、各原子の局所環境に支配されているので、実空間における取り扱いの方が、実際の意味も大きい。

ハミルトニアンを $\mathcal{H}$ とする。任意の状態 $|\Psi_0\rangle$ の状態密度 $n_0(E)$ は、グリーン関数

$$G_0(E) = \langle \Psi_0 | (E - \mathcal{H})^{-1} | \Psi_0 \rangle \quad (4)$$

を計算すれば

$$n_0(E) = -\pi^{-1} \text{Im} G_0(E + i\epsilon) \quad (5)$$

* 筑波大学助教授；物質工学系

Electronic Structures in Aperiodic Systems; Takeo Fujiwara (Institute of Materials Science, Univ. of Tsukuba, Sakura-murae, Ibaraki (1982-1983; Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart, Germany))

Keywords: electronic structure, recursion method, linear muffin-tin orbital method, amorphous alloy, grain boundary, local atomic structure

1982年8月16日受理

と求められる。(4)を次のように書き直すこともできる。

$$G_0(E) = \langle \Psi_0 | \frac{1}{E} + \frac{\mathcal{H}}{E^2} + \frac{\mathcal{H}^2}{E^3} + \dots | \Psi_0 \rangle. \quad (4')$$

$\mu_n = \langle \Psi_0 | \mathcal{H}^n | \Psi_0 \rangle$ を n 次モーメントと呼ぶ。これは、 $|\Psi_0\rangle$ にある電子が n 回の跳び移りを経て元の状態 $|\Psi_0\rangle$ にもどる行列要素である。したがって実空間において、電子が跳び移ってゆくのに可能な道すじをすべて数えあげれば、スペクトルは計算できることになる。局所的環境によって支配されるということは、低次のモーメントによっておおよそのところは決められているということである。しかし実際にモーメントを計算するのは、たとえ低次のものでも大変であるし、さらにグリーン関数を(4')のままの形でスペクトルを描くことには多くの困難がある。

実際には回帰連分法⁽⁸⁾を用いるのが便利である。これはエルミート行列を三重対角化の際に用いる、Lanczos 法として良く知られている方法⁽⁹⁾と同等な方法である。任意の状態 $|\Psi_0\rangle$ から始めて、

$$\begin{aligned} \mathcal{H}|\Psi_0\rangle &= b_1|\Psi_1\rangle + a_0|\Psi_0\rangle, \\ \mathcal{H}|\Psi_1\rangle &= b_2|\Psi_2\rangle + a_1|\Psi_1\rangle + b_1|\Psi_0\rangle, \\ &\vdots \\ \mathcal{H}|\Psi_n\rangle &= b_{n+1}|\Psi_{n+1}\rangle + a_n|\Psi_n\rangle + b_n|\Psi_{n-1}\rangle, \\ &\vdots \end{aligned} \quad (6)$$

と、順次、係数 $a_0, a_1, \dots; b_1, b_2, \dots$ および状態 $|\Psi_1\rangle, |\Psi_2\rangle, \dots$ を決めてゆく。 $|\Psi_0\rangle, |\Psi_1\rangle, \dots$ は規格化しておかなくてはならないが、自動的に直交化されている。 a_n は状態 $|\Psi_n\rangle$ のエネルギー、 b_n は $|\Psi_n\rangle$ と $|\Psi_{n-1}\rangle$ の間の跳び移り積分である。こうして、我々は $|\Psi_0\rangle$ を任意に選ぶことにより、ハミルトニアン $\mathcal{H}$ 自身によって生成される状態 $|\Psi_0\rangle, |\Psi_1\rangle, |\Psi_2\rangle, \dots$ を基底として、ハミルトニアン行列を三重対角化することができる。

$$\langle \Psi_m | \mathcal{H} | \Psi_n \rangle = \begin{cases} a_n & : m=n \\ b_{n+1} & : m=n+1 \\ b_n & : m=n-1 \\ 0 & : \text{上記以外の場合} \end{cases} \quad (7)$$

(7)では自分自身および隣合った状態間にしかなり要素がないから、図1に示すような、状態 $|\Psi_0\rangle, |\Psi_1\rangle, \dots$ の1次元的鎖を得たことになる。

グリーン関数 $G_0(E)$ は(7)の形から容易に計算でき、

$$G_0(E) = 1/(E - a_0 - b_1^2/\{E - a_1 - b_2^2/[E - a_2 - b_3^2/\dots]\}), \quad (8)$$

図1 状態 $|\Psi_0\rangle, |\Psi_1\rangle, \dots$ の1次元的鎖。軌道エネルギーは a_n 、跳び移り積分は b_n である。

と連分数の形に書き換えることができる⁽⁸⁾。係数 a_n, b_n の計算の方がモーメント μ_n の計算より容易なばかりでなく、(8)の形の方が解析的にも望ましい性質を具えている。バンドを形成している状態に関しては、一般に a_n, b_n はそれぞれ一定値に収束する。 n の大きいところでは、広い領域を跳び移ってきた効果が、これらの係数を決定するからである。したがって適当な次数 N まで a_n, b_n を計算し、 $m \geq N+1$ については、 $a_m = a_N, b_m = b_N$ とすることができる。FCC 結晶の d バンドの状態密度を図2に示す。

図2 FCC 結晶 d -電子の状態密度。(a) 通常のブリルアン・ゾーン内の総和による。(b) $N=5$ 、(c) $N=20$ までの回帰連分法による⁽⁸⁾。(1 Ryd = $21.8 \times 10^{-18} \text{ m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-2}$)

3. 原子球近似と線型化法

稠密構造の系においては、各原子 Q を中心とし半径 r_0^Q の球内では、電子は球対称ポテンシャルを感じ、その外側の領域では平坦なポテンシャルを感じて運動していると考えられる。これに対応して、1電子波動関数も、マフィン・ティン軌道 χ_{lm}^Q の1次結合

$$\phi(E, \mathbf{r}) = \sum_Q \sum_{lm} A_{lm}^Q(E, \kappa) \chi_{lm}^Q(E, \kappa, \mathbf{r} - \mathbf{Q}) \quad (9)$$

と書こう⁽²⁾⁽³⁾。 χ_{lm}^Q は、中心の座標が Q で半径 r_0^Q の球の内部でのシュレディンガー方程式の解

$$Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}} - \mathbf{Q}) \phi_l^Q(E, |\mathbf{r} - \mathbf{Q}|)$$

と、平坦なポテンシャル $V_{\text{MTZ}} = E - \kappa^2$ 内の解を用いて書かれていて、至るところでなめらかに連続である。波動関数 $\phi(E, \mathbf{r})$ はそのままでは、各原子の位置にある球内で、正しい解になっていない。正しい解になるためには、各々の Q -球内で、 χ_{lm}^Q と外部の球 $Q' (\neq Q)$ からの散乱波 $\chi_{l'm'}^{Q'}$ が干渉して、結果的に正確な解 $Y_{lm} \phi_l^Q$ にならなくてはならない⁽²⁾⁽³⁾。

各原子の占有している領域は、もちろん球ではなく、上に述べた半径 r_0^Q の球を含む多面体を構成している。結晶では、いわゆるウィグナー・ザイツ胞であり、より一般的にはボロノイ多面体である。今、我々はこの多面

図3 原子球近似. (1) 原子の集合→(2) ポリノイ多面体の分割→(3) 重なりあう原子球の集合.

体を体積の等しい半径 S^Q の球に置き換えよう (図3にこの手順を示した). S^Q はいわゆるウィグナー・ザイツの半径であり, この近似を原子球近似という⁽³⁾. こうしておけば我々は, 球対称ポテンシャルの領域の半径 r_0^Q を, S^Q それ自身に選ぶことができる. 実際, 半径 S^Q の球は互いに重なり合い, その重なり領域は稠密な系で約15%である. 一方, こうしたことによって, 平坦なポテンシャル部分がなくなるので, 式(9)におけるパラメタ κ^2 は任意に選ぶことができる. κ^2 は平坦なポテンシャル部分での電子の運動エネルギーに相当する.

以上述べた原子球近似を用いると, 波動関数 $\phi(E, \mathbf{r})$ が全領域で正確な解であるための条件は,

$$\sum_{lm} \sum_Q \{ P_l^Q(E, \kappa) \delta_{l'l} \delta_{m'm} \delta_{Q'Q} - S(\kappa) l'm':lm^Q Q' \} \times \left(\frac{d}{dE} P_l^Q(E, \kappa) \right)^{-1/2} i^l A_{lm}^Q = 0, \quad (10)$$

と書くことができる⁽³⁾⁽¹⁰⁾. P_l^Q はポテンシャル関数と呼ばれ, 原子球表面における波動関数 φ_l^Q の対数微分によって決まり, 直接は周囲の構造に依存しない. 体系の原子配置に関する情報はすべて $S(\kappa) l'm':lm^Q Q'$ に含まれる. $S(\kappa)$ の各要素は原子 Q および Q' を中心とする軌道の対称性 (lm) および ($l'm'$) と, 原子の座標 $\mathbf{Q}, \mathbf{Q}'$ を決めれば決まる⁽¹⁰⁾. (10) は周期性のある系でも, ない系でもそのまま成立する. 構造の不規則性は, 原子の座標を1つ1つ指定して $S(\kappa)$ の要素を計算しなくてはならないということを要求しているにすぎない. これは一見大変複雑なようだが, 式(10)が球対称ポテンシャルだけで決まる部分と原子配置だけで決まる部分とに分離できているため, 取り扱いが容易で大変有用である.

球対称ポテンシャル内の正確な解 φ_l^Q は一般にエネルギー E の関数であるが, これをエネルギー E_d の周りで展開した形で

$$\varphi_l^Q(E, \mathbf{r}) = \left\{ \varphi_d^Q(\mathbf{r}) + (E - E_d) \frac{d}{dE_d} \varphi_d^Q(\mathbf{r}) \right\}, \quad (11)$$

と近似しよう. これが線型化法である⁽²⁾⁽³⁾. $\varphi_d^Q(\mathbf{r})$ は原子球の境界 $r = S^Q$ における適当な境界条件のもとで解いた波動関数で, エネルギー固有値は E_d であり, また原子球の中で1に規格化されている. φ_d^Q と $d\varphi_d^Q/dE_d$

は原子球内で直交しているので, 規格化定数は波動関数についての誤差 $(E - E_d)^2$ の範囲で1ととってよい. 波動関数と局所状態密度 $n_l^Q(E)$ が分かれば, Q -原子球内での電子密度 $4\pi r^2 \rho_Q(r)$ は

$$\rho_Q(r) = (4\pi)^{-1} \sum_l \int_{E_F}^{E_d} \varphi_l^Q(E, r)^2 n_l^Q(E) dE, \quad (12)$$

と計算できる. E_F はフェルミ・エネルギーである. こうして電子密度が分かれば, 再び1電子ポテンシャルを計算することができるので, 我々は自己無撞着な計算を行うことができる.

線型化(11)に対応して(10)にあらわれたポテンシャル関数は

$$P_l^Q(E, \kappa) = (E - \tilde{E}_d^Q) / \Delta Q_l \quad (13)$$

となり, 従って(11)は変形されて

$$\sum_{lm} \sum_Q \{ (E - \tilde{E}_d^Q) \delta_{l'l} \delta_{m'm} \delta_{Q'Q} - \Delta Q_l^{1/2} S(\kappa) l'm':lm^Q Q' \Delta Q_l^{1/2} \} \times i^l A_{lm}^Q = 0 \quad (14)$$

を得る. すなわち, 各マフィン・ティン軌道を基底ベクトルとして, ハミルトニアン対角要素が $\tilde{E}_d^Q$, 非対角要素(跳び移り積分)が $\Delta^{1/2} S \Delta^{1/2}$ となった. このようにして得られた実効的ハミルトニアンに対して, 任意の局所状態密度を計算することは, 先に述べた回帰連分数展開法を用いれば容易である.

異なる角運動量をもった原子軌道との混りを無視して, 状態密度をポテンシャル関数の関数として見ると, それは原子配置にのみ依存して決る. 横軸をポテンシャル関数 P として d -状態の状態密度を描くと BCC, FCC, HCP について図4のようになる⁽³⁾.

図4 原子球近似を用いて計算した BCC, FCC, HCP 結晶の d -電子状態密度. 横軸はポテンシャル関数 $P(E)$.

4. 非晶質金属合金の電子状態

現在知られている非晶質金属合金は大きく分類すると次の3種類となる。

- (i) 単純金属 - 単純金属, 単純金属 - 遷移金属等合金 (Mg-Zn, Ca-Mg; Ca-Cu)
- (ii) 遷移金属 - 半金属・半導体 (メタロイド) 合金 (Fe-P, Fe-B, Pd-Si 等)
- (iii) 周期表で左側にある遷移金属 - 右側にある遷移金属合金 (Zr-Cu, Zr-Fe, Ti-Cu, Nb-Ni 等)

このうち, 実用上の見地から最も研究の進んでいるのは (ii) の遷移金属 - メタロイド合金である。

これらの構造は, X線・電子線・中性子線回折等で非常によく調べられ, また剛体球の稠密無秩序充填, あるいはそれを適当な二体力で構造緩和させたもの, 転位模型等で議論されている⁽¹¹⁾。本来これらの構造は電子状態により決められるべきであるが, 単純金属 - 単純金属合金を除いて現状は程遠いといえよう。単純金属系の場合には, 偽ポテンシャル法を用いて電子状態から原子間ポテンシャルを計算し, 非晶質合金系の構造や熱力学を有効に議論することが可能である⁽¹²⁾。ここでは (ii), (iii) の系について述べよう。

(1) Fe, Fe-P, Fe-B 合金の電子状態

著者は, 前節までに説明した定式化に従って, 非晶質 Fe, $\text{Fe}_x\text{P}_{1-x}$, $\text{Fe}_x\text{B}_{1-x}$ ($x=0.85, 0.75$) の電子状態を自己無撞着に計算した⁽¹⁰⁾。構造モデルとしては Fe は山本ら⁽¹³⁾, Fe-P 系⁽¹⁴⁾, Fe-B 系⁽¹⁵⁾は著者らが作成した構造緩和させた稠密充填構造を用いている。状態密度の結果を図5 (a), (b), (c) に示そう。エネルギー原点は, 原子球の端でクーロン・ポテンシャルが零になるようにとてある。a-Fe の場合, 破線は 4s 状態の寄与, 点線は s-d 混りを無視した場合の 3d 状態を示している。合金系ではリンの 3s またはほう素の 2s 準位に対応する位置に, 対応する状態数と同じ面積を持った三角形が示してある。また 1 に規格化した部分状態密度 (PDS) を (点線 Fe-3d, 2 点鎖線 Fe-4s, 1 点鎖線 P-3p または B-2p) 同時に示してある。フェルミ・エネルギー E_F の位置は直線で示した。

これから, 次の事がら分かる。(i) E_F 付近の電子状態は主として鉄の 3d 状態である。(ii) E_F は鉄の 3d 状態密度のピーク付近にある。(iii) メタロイド濃度を増すと, 鉄の 3d バンドの低エネルギー側はやせ, また E_F 近傍の部分状態密度は減少する。(iv) E_F より下約 8~10 eV†のところにメタロイドの s 状態が存在する。(v) E_F の下約 4~5 eV に鉄の 3d とメタロイドの p 状態がつくる結合状態が存在する。(vi) 鉄の 3d とメタロイドの p

状態がつくる反結合状態は, Fe-P 系では E_F 近傍まで裾を引いているが, Fe-B 系では E_F よりずっと上に存在する。これらは, ことごとく実験的に観測されている XPS および UPS のスペクトルの特徴と一致している⁽¹⁶⁾ (先に述べたように, 鉄結晶中に非遷移元素不純物が存在している場合⁽⁷⁾と, 多くの点が共通している)。また, 各原子球内部で電気的中性がおおむね保たれ, 電荷移動はほとんど起きていない。一方, $\text{Fe}_x\text{P}_{1-x}$, $\text{Fe}_x\text{B}_{1-x}$ 等における 1 原子当りの磁気モーメントは, 実験的に ($\text{Fe}_x\text{M}_{1-x}$ 系で)

$$\mu/\mu_B = m_{\text{Fe}}x - n_{\text{M}}(1-x) \quad (15)$$

と書かれる。ここで $m_{\text{Fe}}=2.35$, $n_{\text{P}}=1.6$, $n_{\text{B}}=1.3$ である⁽¹⁷⁾。鉄原子は BCC 結晶中で 1 原子あたり $2.2 \mu_B$ の磁気モーメントを持つから, 式 (15) を見ると, メタロイド原子 1 個あたり n_{M} 個の電子が鉄の d-空孔をうめると解釈できるように見える。しかし, 前述のごとく実際には, 電荷移動はおきていない。実際にはメタロイド濃

図5 非晶質 Fe (a), $\text{Fe}_{85}\text{P}_{15}$ (b), $\text{Fe}_{85}\text{B}_{15}$ (c) の全状態密度 (DOS) および部分状態密度 (PDS)⁽¹⁰⁾。

† 1 eV $\approx 1.6 \times 10^{-19}$ J

度を増すと、エネルギーが E_F よりわずかに上の状態がメタロイドの d 軌道と強く相互作用して、反結合軌道としてぬけ出ていく。したがって、メタロイド濃度の高いほど、バンドのスピンの依存した分裂が、スピン磁気モーメントの発生に結びつかないと考えられる。このことは、リンよりもほう素を加えた方が、 n_M が小さいこととも矛盾しない。しかし、より明確なあるいは定量的な理解には、スピンの分裂を考慮した計算が必要であることは明らかである。

(2) Zr-Cu 合金の電子状態

最近、 Zr_xCu_{1-x} ($x=0.65, 0.5, 0.35$) の電子状態も計算された⁽¹⁸⁾。この場合、Zr と Cu の各々の原子球内における相関エネルギーの差を十分精度良く考慮しないと、実験の XPS, UPS⁽¹⁹⁾ とよい一致を得ることができない。計算結果を図 6 に示そう。ここで点線は Cu $3d$ 状態の寄与、破線は Zr $4d$ 状態の寄与である。Cu $3d$ 状態は純粋な Cu 結晶の場合と比べて、 E_F より測って約 1 eV 程度深いところに現れる。これは、実験と良く一致している。状態密度の幅からも分かるように、Cu $3d$ 軌道の広がり狭いが、Zr $4d$ 軌道は非常に広がっている。Zr 原子球内部では、 $4d$ 状態と $5s$ 状態にそれぞれ 3.7 個、0.5 個程度の電子がある。これは Cu の $4s$ バンドに電子を収容するよりは、Zr の $4d$ バンドに収容した方が、 E_F 近傍の状態密度が大きいため、全系のエネルギーが下からである。さらに、Cu 濃度が増加するに従い、Zr- $4d$ 状態の電子が増加する。Zr- $4d$ バンドにおいて、全系のエネルギーを低下させるためには、Zr-Zr 原子間隔を狭くして、Zr- $4d$ バンドの幅を広げる方が得である。実際、Cu-Zr, Ni-Nb 系では Cu または Ni の濃度が増すに従って、Zr-Zr または Nb-Nb の原子間隔が減少することが見だされている⁽²⁰⁾。ここに述べた原子間隔の変化は、単純金属-単純金属において見られるような、外殻電子の波動関数が内殻電子の波動関数と直交しなくてはならないために生じる正孔(orthogonalization hole)を遮蔽するために実効的に原子半径が縮むこと⁽¹²⁾とは原因が異なり、Zr の $4d$ 状態がバンドを形成しているための効果である。

図 6 非晶質 $Cu_{0.5}Zr_{0.5}$ の状態密度。

5. 結晶粒界の電子状態

非周期系のもう 1 つの例である結晶粒界の電子状態について見てみよう。純粋な結晶粒界あるいは不純物の偏析した結晶粒界は、やはり結晶周期性に対する欠陥が無限に広がった系である。特に粒界面では原子密度が変化しているから構造緩和が起こり、しかもそれは粒界面からかなり離れたところまで影響を及ぼす⁽²¹⁾。結晶粒界の電子構造は、いままでは例えば粒界に現われると考えられる構造の核となる数個の原子 (4~9 原子程度) より成るクラスターで計算されている⁽²²⁾。

橋本らは、これらの構造に対する電子状態の計算を、小さなクラスターをとらず、2 節および 3 節で述べた定式化に従って実行した⁽²³⁾。ただし、非晶質系で明らかになったように、各原子は電気的にほぼ中性であるので、ここでは前に行ったような意味の自己無撞着な計算はやめ、原子軌道のエネルギーを各原子で個別に変化させ、各々の原子で電気的中性が保たれるようにしている。また鉄の $4s$ 状態は十分広がっているとしてここでは考えず、各原子が Fe- $3d$ 状態は電子 7 個を収容し、また P- $3p$ 状態は 3 個、B- $2p$ 状態は 1 個それぞれ電子を収容しているとしている。BCC 鉄結晶の $[100]$ 軸の周りで 36.9° 回転しているものを粒界面で接合した $\Sigma=5$ 対応粒界を例に考えよう。不純物元素が何も偏析していないもの、リン原子が粒界面に置換型に偏析したもの、ほう素原子が侵入型に偏析したものを、構造緩和を行うシミュレーションによって作ることができる⁽²⁴⁾。(100) 結晶面を描いたのが、図 7 および図 8 の左半分である。丸印と十字印は $[100]$ 方向に、お互いに格子間隔の半分だけずれた原子位置で、黒丸と黒四角が同様に $[100]$ 方向に格子間隔の半分だけずれた不純物 (リンまたはほう素) 位置を示す。不純物原子が偏析しない場合には、図 7 で黒丸、黒四角を抜いた形と幾何学的に同等である。リンが偏析した場合には、図 8 のように粒界面の上下に交互に並んだ配置がエネルギー的に最も安定であり、ほう素が偏析した場合には、図 7 のように粒界面上に並んだ配置が安定であるようだ。いずれの場合も、リンまたはほう素原子の周りに鉄原子によってできる「3 個の半 8 面体がついた 3 角プリズム」(Fe₃P または Fe₃B) が現れる。これらは実は、Fe-P および Fe-B 系非晶質合金に現れる構造⁽¹⁴⁾と同じであることは注目に値する。もちろん、純粋な場合、また P あるいは B が偏析した場合、格子緩和の大きさは、それぞれ異なっている。

図 7 は、純粋な場合および不純物原子 P または B が界面に平面的に偏析した場合の局所状態密度である。エネルギー原点は粒界面から十分離れた鉄原子の $3d$ 軌道エネルギーにとってある。不純物原子が偏析していない時には、特に A 位置の鉄原子の周りに、粒界面に垂直な方

図7 BCC 鉄中の $\Sigma=5$ 対応粒界構造の一例(黒ぬき印は不純物)とその局所電子状態密度⁽²³⁾。鉄原子の位置 A, B, C……は左右の図で対応している。点線は不純物偏析のない場合、鎖線はリンが偏析した場合、実線はほう素が偏析した場合。

図8 BCC 鉄中の $\Sigma=5$ 対応粒界の上下にリン原子が交互に偏析した場合の構造と局所状態密度。

向にのびた非結合軌道ができている。ところが、不純物原子が偏析すると、Fe-3d バンドから、不純物原子との間にできた結合軌道・反結合軌道がぬけてくる。こうして形成された結合軌道のため、A あるいは B 位置の鉄原

子は安定化される。C 位置の鉄原子は、不純物原子がリンである場合よりほう素である場合の方がより強い結合状態を作っているようにみえる。以上が、ほう素が偏析して粒界が強化される原因と考えられよう。一方、リン

原子の場合には、同様にAまたはB位置の原子は安定化されるが、系全体としてはむしろ図8に示した配置の方がより安定化する。

図8にはさらに、粒界面の上下に交互にリン原子が偏析する場合の局所状態密度が示してある⁽²⁵⁾。ここで特徴的なことは、A, C, E位置特にE位置の鉄原子の局所状態密度の形である。A, C位置の鉄原子については、リン原子を囲んだFe₉P形「分子」中でのみ結合軌道が形成され、その外にむかっては非結合軌道が広がっている。E位置の鉄原子からはどの方向にも特徴的に結合軌道がのびているということがない。すなわち、粒界面にそってリン原子を中心としたFe₉P「分子」が形成され、その「分子」と「分子」の間にはさまれた鉄原子はほとんど結合に寄与しない。このため、2つの表面がほとんど結合手を外に出していない分子層をはさんで向いあっているという形になっていて、著しく界面の結合を弱くしている。これが、リン原子が偏析することにより粒界がもろくなることの理由であると考えられる。

6. お わ り に

結晶周期性の欠落した系における電子状態の計算方法として、線型化法と回帰連分數法の原理と実際を解説した。実際例として著者らが最近行っている非晶質金属合金、粒界偏析に関する電子状態の計算結果を述べた。線型化法は計算の精度も良くスピードも速いので、これからますます複雑な体系に使用されていくであろう。また局所的原子環境から眺める方法が、物性を理解する上で有効であることが、ご理解いただければ幸いである。いろいろと多くのことを書かんとしたため、むしろ理解しにくくなってしまったのではないかと恐れる。

粒界および粒界偏析の部分については、電気通信大学橋本 稔氏による計算を全面的に引用した。また未発表の計算結果を掲載させていただいた。感謝して、ここに記する次第である。

文 献

- (1) U. von Barth and L. Hedin : J. Phys., **C5** (1972), 1629.
O. Gunnarsson and B. I. Lundqvist : Phys. Rev., **B13** (1976), 4274.
V. L. Moruzzi, J. F. Janak and A. R. Williams : *Calculated Electronic Properties of Metals*, Pergamon Press, (1978).
- (2) O. K. Andersen : Phys. Rev., **B12** (1975), 3060.
- (3) A. R. Mackintosh and O. K. Andersen : *Electrons at Fermi Surface*, Ed. by M. Springford, Cambridge Univ. Press, (1980), p. 149.
- (4) B. E. A. Gordon, W. E. Temmerman and B. L. Gyorfy : J. Phys., **F11** (1981), 821.
- (5) S. Asano and F. Yonezawa : J. Phys., **F10** (1980), 75.
- (6) V. Heine, D. W. Bullett, R. Haydock and M. J. Kelly : Solid State Physics, **35**, Ed. by H. Ehrenreich, F. Seitz and D. Turnbull, Academic Press, (1980).
- (7) 寺倉清之 : 日本金属学会会報, **20** (1981), 447.
- (8) (6)の R. Haydock による部分, あるいは R. Haydock, V. Heine and M. J. Kelly : J. Phys., **C5** (1972), 2845; **C8** (1975), 2591.
- (9) J. H. Wilkinson : *The Algebraic Eigenvalue Problem*, Oxford Univ. Press, (1965).
- (10) T. Fujiwara : J. Phys., **F12** (1982), 661.
- (11) Y. Waseda : *The Structure of Non-Crystalline Materials*, McGraw-Hill, (1980); 増本 健・深道 和明編 : アモルファス合金, アグネ, (1981).
- (12) J. Hafner : Phys. Rev., **B21** (1980), 406; *Glassy Metals I*, Ed. by H.-J. Güntherodt and H. Beck, Springer, (1981), p. 93.
- (13) R. Yamamoto and M. Doyama : J. Phys., **F9** (1979), 617.
- (14) T. Fujiwara and Y. Ishii : J. Phys., **F10** (1980), 1901.
- (15) T. Fujiwara, H. S. Chen and Y. Waseda : J. Phys., **F11** (1981), 1327.
- (16) A. Amamou and G. Krill : Solid State Commun., **33** (1980), 1087.
M. Matsuura, T. Nomoto, F. Itoh and K. Suzuki : Solid State Commun., **33** (1980), 895.
- (17) J. Durand and M. Yung : *Amorphous Magnetism II*, Ed. by R. A. Levy and R. Hasegawa, Plenum Press, (1977), p. 275.
- (18) T. Fujiwara : J. Phys., **F12** (1982), L251.
- (19) A. Amamou and G. Krill : Solid State Commun., **28** (1978), 957.
H.-J. Güntherodt *et al.* : J. de Physique, Colloque, **C8** (1980), 381.
- (20) H. S. Chen and Y. Waseda : Phys. Stat. Solidi, (a) **51** (1979), 593.
- (21) 石田洋一, 市野瀬英喜 : 日本金属学会会報, **20** (1981), 487.
- (22) C. L. Briant and R. P. Messmer : Phil. Mag., **B42** (1980), 569.
R. P. Messmer and C. L. Briant : Acta Met., **30** (1982), 457.
- (23) M. Hashimoto, Y. Ishida, R. Yamamoto, M. Doyama and T. Fujiwara : J. Phys., **F11** (1981), L141; Proceedings of Yamada Conf. V on Point Defects and Defect Interactions in Metals, Kyoto, Japan, (1981).
- (24) M. Hashimoto, Y. Ishida, R. Yamamoto, M. Doyama and T. Fujiwara : Scripta Met., **16** (1982), 267.
- (25) 橋本 稔ら : 未発表.